

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10212389 A**(43) Date of publication of application: **11 . 08 . 98**

(51) Int. Cl.

C08L 51/06
C08J 3/24
C08K 3/24
C08K 5/54
C08K 5/56
C08L 23/26
// C08F255/06
(C08L 51/06 , C08L 83:05),
(C08F255/06 , C08F230:08)

(21) Application number: **09017163**(22) Date of filing: **30 . 01 . 97**(71) Applicant: **SUMITOMO BAKELITE CO LTD**

(72) Inventor: **IWASA TAKESHI**
SHIBAHARA SUMIO
TSUJIMOTO MOTOYOSHI
SUGIZAKI ATSUSHI

(54) ELASTOMER COMPOSITION AND MOLDED PRODUCT THEREFROM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an elastomer which exhibits excellent rubber elasticity over a wide temperature range and has excellent low-temperature impact resistance and good moldability.

SOLUTION: A mixture comprising a hydrolyzable-silyl-containing ethylene/ α -olefin/nonconjugated diene copolymer rubber, a silicon

crosslinking agent having at least two SiH groups in the molecule, a hydrosilylation catalyst and a hydrolyzable-silyl-containing PE resin is dynamically treated to obtain a hydraulic elastomer composition. This composition is molded, and the molding is brought into contact with water to crosslink the hydrolyzable-silyl-containing ethylene/ α -olefin/nonconjugated diene copolymer rubber and the hydrolyzable- silyl-containing PE resin and to thereby obtain an elastomer molding.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-212389

(43)公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
C 0 8 L 51/06		C 0 8 L 51/06
C 0 8 J 3/24	C E Q	C 0 8 J 3/24 C E Q A
C 0 8 K 3/24		C 0 8 K 3/24
5/54		5/54
5/56		5/56

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-17163

(22)出願日 平成 9 年(1997) 1 月30日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号

(72)発明者 岩佐 毅

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友
ベークライト株式会社内

(72)発明者 柴原 澄夫

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友
ベークライト株式会社内

(72)発明者 辻本 素芳

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エラストマー組成物及びその成形品

(57)【要約】

【課題】 広い温度範囲にわたって優れたゴム弾性を有しつつ、低温時の優れた耐衝撃性と、良好な成形加工性を併せ持つエラストマーを得る。

【解決手段】 (a) 加水分解性シリル基を有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム、

(b) 分子内に Si H 基を 2 つ以上持つシリコン系架橋剤、(c) ハイドロシリル化触媒、及び (d) 加水分解性シリル基を有する PE 系樹脂からなる混合物を動的に熱処理してなる水硬化性のエラストマー組成物を得、これを成形した後、水分と接触を行い加水分解性シリル基を有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムと加水分解性シリル基を有する PE 系樹脂を架橋させてエラストマー成形品を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 加水分解性シリル基を有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム、

(b) 分子内にSiH基を2つ以上持つシリコン系架橋剤、(c) ハイドロシリル化触媒、及び(d) 加水分解性シリル基を有するPE系樹脂からなる混合物を動的に熱処理してなることを特徴とする水硬化性のエラストマー組成物。

【請求項2】 請求項1のエラストマー組成物を成形した後、水分と接触させて加水分解性シリル基を有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムと加水分解性シリル基を有するPE系樹脂を架橋させてなることを特徴とする成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規エラストマー及びその製造方法に関するものである。更に詳しくは広い温度範囲にわたって優れたゴム弾性を有しつつ、良好な成形加工性を併せ持つ新規なエラストマー組成物及びその成形品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、架橋工程を必要とせず熱可塑性プラスチックと同様に成形できるゴム弾性材料、すなわち熱可塑性エラストマーが自動車部品、家電部品、電線被覆材、医療部品、雑貨、履物等の分野で用いられている。熱可塑性エラストマーとして特開昭61-34050号公報には共重合体鎖中にビニル芳香族化合物ブロック(ハードセグメント)及び共役ジエン化合物ブロック(ソフトセグメント)を交互に含有する熱可塑性エラストマーがあげられている。この熱可塑性エラストマーは各セグメントの割合を適宜変えることにより柔軟性に富むものから、剛性のあるものまで各種の製品を製造する事ができる。しかしながら、ソフトセグメントを多量に含む熱可塑性エラストマー組成物は、引張強度が小さく、耐熱性、流動性、耐油性が低いため、幅広い用途に用いることはできない。また、特公昭53-21021号公報には、モノオレフィン共重合体ゴム及びポリオレフィン樹脂に対しゴムの架橋助剤として有機過酸化物を用いて熔融混練を行い部分架橋を行った組成物が記載されている。

【0003】このような熱可塑性エラストマーは、モノオレフィン共重合体ゴムが部分架橋であるため、耐油性及び高温下における形状回復性等が不十分であり幅広い用途に用いることができない。また、架橋に用いる有機過酸化物から生ずるラジカルによりポリマー鎖の切断が起こり機械的強度が低下を招く。さらに特公昭58-46138号公報にはこのような欠点を解消するため、熱反応性アルキルフェノール樹脂を架橋剤として用い、モノオレフィン共重合体ゴムの架橋のみを優先的に架橋させることが記載されている。かかる製法により得られる

熱可塑性エラストマーは、ゴム成分が完全に架橋されているため、形状回復性が向上しているが、加硫ゴムに比べてまだ不十分である。

【0004】また、米国特許第4803244号には、オルガノシロキサン化合物を用いてモノオレフィン共重合体からなるゴム成分の架橋を行った熱可塑性エラストマーが記載されているが、この熱可塑性エラストマーのマトリックス成分は、結晶性のポリプロピレンやポリエチレン及びエチレンと α -オレフィンとの共重合体等であり、高温時におけるエラストマー組成物の圧縮回復率が低い。また、特開平1-236250号公報には、ポリエチレンなどに加水分解性シランをグラフトした熱可塑性ポリマーをマトリックスとして用い、これにイオウなどシラングラフトマーを架橋させない加硫剤により架橋されたゴム粒子を分散させたエラストマー組成物が記載されているが、架橋剤としてイオウやイソシアナート等を用いており、得られたエラストマー組成物の耐油性は向上しているが圧縮回復率は不十分である。さらに、特開平1-217053号公報にも同様に、加水分解性シリル基を有するポリオレフィン樹脂及び他のポリオレフィン樹脂からなるマトリックスと、ゴムの分散相とからなるエラストマー組成物が記載されている。しかしながら、ゴム相はフェノール架橋がなされておりSiH架橋についての記載はない。また、ここに記載された熱可塑性エラストマーは耐候性が不十分である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は良好な成形加工性を有しつつ広い温度範囲において優れたゴム弾性を有するエラストマー組成物及びその成形品を提供する事にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは連続相の樹脂として加水分解性シリル基を有するPE系樹脂を用い、分散相のゴムとして加水分解性シリル基を有するゴム成分を用い、連続相の樹脂中で分散相のゴムを高分散させながら分散相のゴムを分子内にSiH基を2つ以上持つシリコン系架橋剤により架橋させて水硬化性のエラストマー組成物を作製し、さらにこの組成物を成形後水分により加水分解性シリル基同士を架橋させることによって得られたエラストマー成形品は優れた特性を有するという知見を得て本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、(a) 加水分解性シリル基を有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴム、(b) 分子内にSiH基を2つ以上持つシリコン系架橋剤、(c) ハイドロシリル化触媒、及び

(d) 加水分解性シリル基を有するPE系樹脂からなる混合物を動的に熱処理してなる水硬化性のエラストマー組成物に関するものである。また、本発明は前記のエラストマー組成物を成形した後、水分と接触させて加水分解性シリル基を有するエチレン- α -オレフィン-非共

10

20

30

40

50

役ジエン共重合体ゴムと加水分解性シリル基を有するPE系樹脂を架橋させてなるエラストマー成形品を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明組成物及びその成形品の分散相に用いられる加水分解性シリル基を有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムは、エラストマーが良好なゴム弾性を示すために必須である。このエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを用いたエラストマー組成物は、成形後に水分と接触させることによって後架橋を行うことができる。このような加水分解性シリル基を含有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムは、ゴムに有機不飽和シラン及び遊離ラジカル発生剤を所定量混合し溶融混練することにより容易に製造することができる。

【0009】ここで α -オレフィンとは炭素数3~15のものが好ましい。具体的な α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1、ノネン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセンが好ましく、入手の容易さ、耐衝撃性改良の観点から特にプロピレンが好ましい。非共役ジエンとしてはジシクロペンタジエン(DCPD)、5-(2-メチル-2-ブテニル)-2-ノルボルネン(MBN)、5-メチレン-2-ノルボルネン(MNB)、5-エチリデン-2-ノルボルネン(ENB)、メチルテトラヒドロインデン(MTHI)、及び1,4-ヘキサジエン(HD)を用いることが好ましい。この中で入手の容易さから、DCPD、ENB、HDが特に好ましく、さらにこの中でジエンを最も多く導入することが出来るENBが最も好ましい。よって、エチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムとしては、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴムが最も好ましい。

【0010】共重合体ゴムのエチレン/ α -オレフィン比は好ましいゴム弾性を得るためには重量比で50/50~90/10、さらに好適には60/40~80/20が適する。ここで、用いられるゴムのムーニ粘度、 $M L_{100}(125^{\circ}C)$ は10~120、好ましくは40~100である。ここで、ムーニ粘度が10未満のものはゴム分子量が非常に小さいことを意味しており、架橋ゴムの分子量が小さくなり、圧縮永久歪みが大きくなる傾向がある。逆に120を超えたものは成形加工性が著しく悪化する傾向があるが、ゴム成分にパラフィン系オイルを予め溶融混練(油展)し、見掛けのムーニ粘度を120以下にしたものが市販されており、それを用いることもできる。また、ゴムのヨウ素価は反応性の指標であり、値が大きいほど高活性を意味するが、本発明で用いられるゴム種では10~30、特に15~30の高活性

種が好ましい。

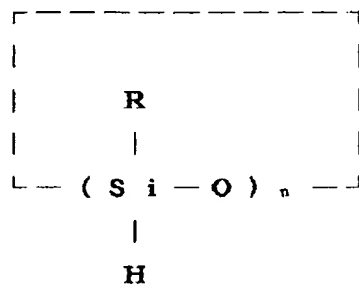
【0011】有機不飽和シランは、ゴム成分相互と、樹脂成分相互、さらにはゴム成分と樹脂成分の相互の架橋点となるべくゴム及び樹脂成分のポリマーにグラフトされるものである。有機不飽和シランとして具体的には一般式 $RR'SiY_2$ (Rは1価のオレフィン不飽和炭化水素基、Yは加水分解しうる有機基、R'は脂肪族飽和炭化水素基あるいはYとおなじもの)で表される化合物が使用できる。特にR'がYと同一で一般式 $RSiY_2$ で表される有機シランを利用することが好ましい。具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン等があげられる。ここで、ゴム成分及び樹脂成分へのグラフト化の反応性からビニル基を有していることが好ましく、また水架橋時の反応性からメトキシ基を有していることが好ましいのでこの中ではビニルトリメトキシシランが最も好ましい。

【0012】遊離ラジカル発生剤はシラングラフト化反応の開始剤として働く。本発明において使用される遊離ラジカル発生剤は重合開始作用の強い種々の有機過酸化物及びパーエステルが用いられる。例えばジクミルパーオキサイド、 α, α' -ビス(t-ブチルパーオキシジイソプロピル)ベンゼン、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジベンゾイルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等が挙げられる。加水分解性シリル基を含有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを製造するには、前記のゴム成分100重量部に対し、有機不飽和シラン0.1~8重量部、遊離ラジカル発生剤0.01~0.8重量部の範囲内で配合され、好ましくは有機不飽和シラン1~6重量部、遊離ラジカル発生剤0.05~0.5重量部である。有機不飽和シランの配合量が下限値を下回る場合は十分なグラフト化が起らず、上限値を上回る場合は成形不良を起こす傾向があるとともに経済的でない。また、遊離ラジカル発生剤の配合量が下限値を下回る場合は十分なシラングラフト化反応が進行せず、上限値を上回る場合は押出加工性が低下するとともに成形表面が悪くなる傾向がある。

【0013】次に本発明で用いられる分子内にSiH基を2つ以上持つシリコン系架橋剤(b)及びハイドロシリル化触媒(c)は加水分解性シリル基を含有するゴム成分を架橋し、ゴム弾性を発現させるために添加される。ここで、架橋触媒というのは、架橋剤が架橋反応を起こすために用いられる触媒、あるいは架橋反応を助けるような架橋助剤のことを意味している。架橋触媒を用いることにより、実用的な速度で架橋剤が架橋反応を起こすことができる。分子内にSiH基を2つ以上持つシ

リコン系架橋剤 (b) による架橋とは、SiH基のゴム成分中の不飽和炭化水素への選択的な付加反応 (ハイドロシリル化) を利用したものである。架橋剤となり得るためには2分子以上のゴムに付加することが必要条件であるから分子中に2つ以上のSiH基を持つ必要がある。このようなシリコン系架橋剤の好ましい具体例としては、環状オルガノハイドロジェンシロキサン (I)、線状オルガノハイドロジェンシロキサン (II)、四面体オルガノハイドロジェンシロキサン (III) などのオルガノハイドロジェンシロキサン構造を持つ化合物及び該化合物から誘導された化合物を挙げることが出来る。ゴ*

環状オルガノハイドロジェンシロキサン (I)

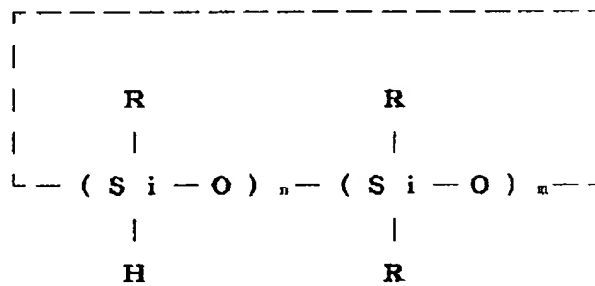


【0015】

* ムの架橋密度を上げる観点からSiH基は多いほど好ましく、この中でも分子内にSiH基を5個以上、より好ましくは10個以上、最も好ましくは15個以上持つ線状ポリオルガノハイドロジェンシロキサン (II) を用いることが好ましい。さらに、好ましくはII-②または、II-④のようなSiH基を含有するユニットのみで構成されている線状オルガノハイドロジェンシロキサンが挙げられる。

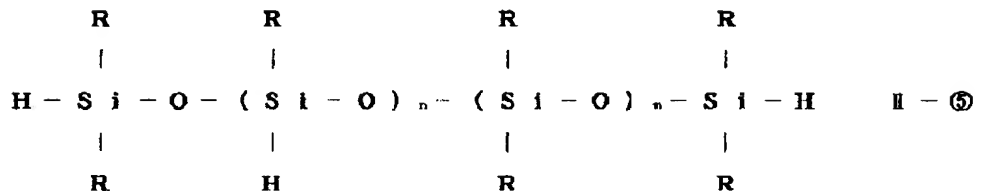
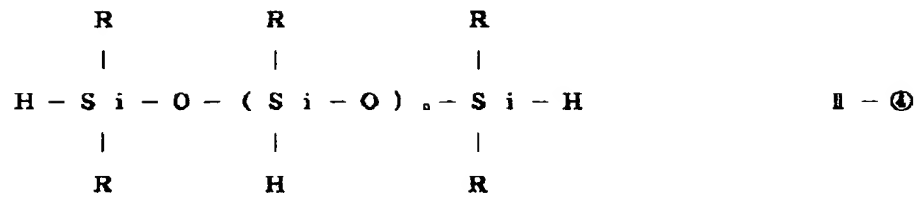
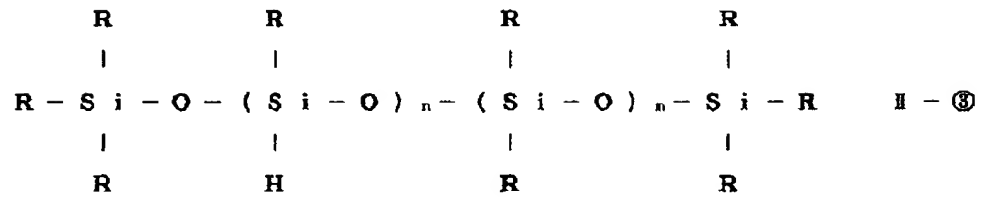
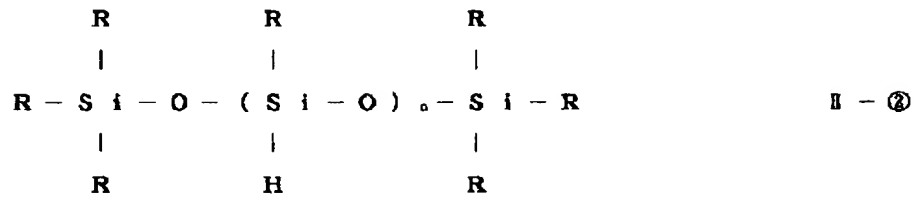
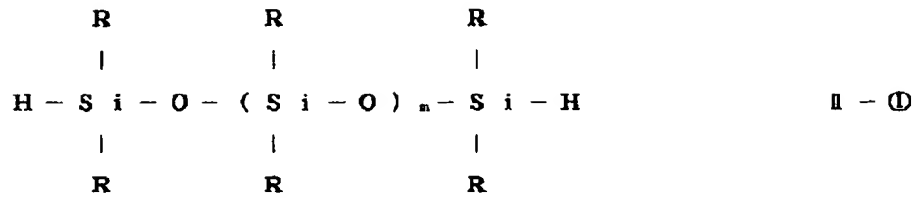
【0014】

【化1】



【化2】

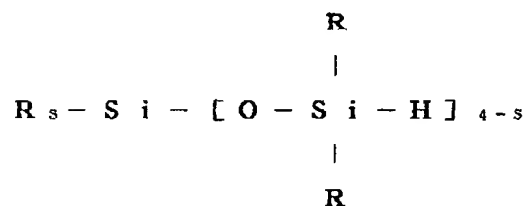
線状オルガノハイドロジェンシロキサン(Ⅱ)



【0016】

【化3】

四面体オルガノハイドロジェンシロキサン-(Ⅲ)



【0017】(式中、Rはそれぞれ独立に炭素数が1から24のアルキル基及びアルコキシ基、フェニル基、アリール基、アリールオキシ基の中から選ばれた1種もしくは2種以上の置換基、好ましくはメチル基を表し、nは2から100好ましくは5から80、mは1から100、sは0から2の整数である。各置換基のRは同じも

のであっても異なってもよい。)

このようなエラストマーを得るため、前記(b)の配合量は、加水分解性シリル基を含有するゴム成分(a)100重量部に対して0.5~30重量部、好ましくは1~20重量部さらに好ましくは3~7重量部である。

【0018】前記のハイドロシリル化触媒(c)は、ハ

イドロシリル化反応を促進する触媒であり、代表例はパラジウム、ロジウム、白金などの第VIII族遷移金属あるいはそれらの化合物、錯体が挙げられる。具体的にはジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)、塩化白金酸等がある。この中では塩化白金酸や白金のビニルシロキサン錯体(カールステッド触媒)のような白金系触媒を用いることが好ましい。ハイドロシリル化触媒(c)をゴムに分散させるにあたっては液体成分に溶解して用いる方法や固体成分に担持して用いる方法があるが、分散性、作業性の観点からは、固体成分1種以上に担持させたものを用いることが好ましい。具体的な方法とすれば、アルコール溶媒等に溶かした状態でシリカのような固体成分に担持させる手法がある。ここで固体成分としては吸着能力を有することが必要であり、炭酸カルシウム、カーボンブラック、タルク、マイカ、硫酸バリウム、天然ケイ酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン等の無機フィラーがあり、この中でも合成けい酸(ホワイトカーボン)を用いることが好ましい。担持触媒の調製法は公知の方法を用いることが出来る。また前記(c)の配合量は加水分解性シリル基を含有するゴム成分(a)100重量部に対して0.001~2重量部を好適に採用できる。配合量が下限値未満の場合には、反応速度が遅くなり十分な架橋が起こる時間が長くなる傾向があり、また、上限値を越えた場合は増量する効果はほとんどないばかりか最終製品の異物となってしまう傾向がある。

【0019】本発明のエラストマー組成物及びその成形品は良好なゴム弾性を有しており、さらに水硬化性エラストマー組成物(水架橋を行っていない段階)では、良好な成形加工性を有している点も特徴である。このような相反する特徴を両立させるため、連続相としては加水分解性シリル基を含有するPE系樹脂が好ましい。ポリエチレンとしては、高密度タイプ(HDPE)、中密度タイプ(MDPE)、低密度タイプ(LDPE)、直鎖状中低密度タイプ(L-LDPE)、超低密度タイプ(VLDPE)等が挙げられる。すなわち密度が0.890~0.970g/cm³で、MFRが好ましくは0.1~50g/10min、さらに好ましくは0.5~10g/10minのものが挙げられる。ポリエチレンのMFRが前記の下限値より小さいと押出加工性が悪くなる傾向にあり、上限値を越えると架橋度の低下を引き起こす傾向にある。また、ポリエチレンの密度が前記の下限値より小さいと加熱変形等の耐熱性の低下を引き起こす傾向にあり、上限値を越えると押出加工性が悪くなる傾向にある。これらは単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0020】有機不飽和シランは、ベース樹脂相互の架橋点となるべくベース樹脂にグラフトされるものである。有機不飽和シラン及び遊離ラジカル発生剤として

は、加水分解性シリル基を有するエチレン- α -オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムを製造する際に用いる有機シラン及び遊離ラジカル発生剤と同様のものを用いても良いし、異なるものを用いても良い。また加水分解性シリル基を含有するPE系樹脂を製造するには、前記のベース樹脂100重量部に対し、有機不飽和シラン0.1~8重量部、遊離ラジカル発生剤0.01~0.8重量部の範囲内で配合され、好ましくは有機不飽和シラン1~6重量部、遊離ラジカル発生剤0.05~0.5重量部である。有機不飽和シランの配合量が下限値を下回る場合は充分なグラフト化が起こらず、上限値を上回る場合は成形不良を起こす傾向があるとともに経済的でない。また、遊離ラジカル発生剤の配合量が下限値を下回る場合は充分なシラングラフト化反応が進行せず、上限値を上回る場合は押出加工性が低下するとともに成形表面が悪くなる傾向がある。なお、加水分解性シリル基を含有するPE系樹脂の製法としては、前記のほか1種以上の α -モノオレフィンと加水分解性シランとのコポリマーとして製造してもよい。

【0021】かかる加水分解性シリル基を含有するPE系樹脂の配合量は、加水分解性シリル基を含有するゴム成分100重量部に対し10~120重量部、好ましくは15~70重量部、最も好ましくは20~50重量部である。配合量が120重量部を越えると得られるエラストマー組成物及びその成形品のゴム弾性が低下する。一方、配合量が10重量部未満では加工性が悪くなる。上記した成分のほかに、本発明のエラストマーにおいては、得られる組成物及びその成形品の硬度を調整し、柔軟性を与える目的で必要に応じてプロセスオイルを添加することが可能である。プロセスオイルとしてはゴム成分との相溶性の良いパラフィン系オイルが最も好ましい。このパラフィン系オイルの性状は37.8℃における動粘度が20~500cst、流動点が-10~-15℃および引火点が170~300℃を示すものが好ましい。プロセスオイルの好ましい配合量は加水分解性シリル基を含有するゴム成分(a)100重量部に対して0~160重量部であり、さらに好ましくは20~100重量部である。160重量部をこえた配合のものは、軟化剤のブリードアウトを生じやすく、最終製品に粘性を生じる恐れがあり、機械的性質を低下させる傾向がある。

【0022】さらに必要に応じて、無機充填剤を配合することも可能である。この無機充填剤は、増量剤として製品コストの低下をはかることの利益があるばかりでなく、品質改良(耐熱保形、難燃性付与等)に積極的效果を付与する利点もある。無機充填剤としては、例えばカオリンクレー、タルク、カーボンブラック、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、マイカ、硫酸バリウム、天然ケイ酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン等がある。これらの無機充填剤のうちカオリンクレー

が好ましく、特に焼成して構造水をなくしてゴムへの吸着活性を上げた焼成カオリンが好ましい。

さらに必要に応じて、各種添加剤を添加することができる。添加剤の例をあげると、造核剤、外滑剤、内滑剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、着色剤、難燃剤、シリコン系オイル（オルガノシロキサン、シランカップリング剤等）が該当する。また、ポリプロピレン、熱可塑性ウレタン樹脂のような他の熱可塑性樹脂、各種の相溶化剤をブレンドすることもできる。本発明の加水分解性シリル基を含有するゴム成分（a）、SiH基を2つ以上持つシリコン系架橋剤（b）、ハイドロシリル化触媒（c）及び加水分解性シリル基を含有するPE系樹脂（d）を混合し、動的に熱処理させる方法としては、通常の樹脂組成物、ゴム組成物の製造に用いられる一般的な全ての方法を採用できる。

【0023】基本的には機械的熔融混練方法であり、これらには単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、各種ニーダー、ブラベンダー、ロール等が用いられる。この際、各成分の添加順序には制限がなく、例えば、ゴム、樹脂成分を前もってヘンシェルミキサー、ブレレンダー等の混合機で予備混合し上記の混練機で熔融混練し、次いで架橋剤、触媒成分を添加し動的架橋したり、使用するゴムのスコーチ時間が十分長い場合は触媒以外の成分を前もって熔融混練し、さらに触媒を添加し熔融混練する等の添加方法も採用できる。また、この際熔融混練する温度は180℃～300℃、剪断速度は100～5000/secのなかから好適に選ぶことが出来る。特にゴムの高分散を達成させるには、1.0～5.5mmのクリアランスを有し、150～500m/分という極めて高い先端速度で、異方向に回転する二軸混練機によって熔融混練することが望ましい。前記の工程により熔融混練し動的熱処理を行った組成物には、成形時にシラノール縮合触媒を加えるのが好ましい。通常、かかる触媒を用いることにより水架橋反応において実用的な反応速度が得られる。

【0024】ここで用いられるシラノール縮合触媒としては、ジブチル錫ジラウリレート、酢酸第一錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクトエート、ナフテン酸鉛、カプリル酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、チタン酸テトラブチルエステル、ステアリン酸鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム等の有機金属化合物が挙げられる。シラノール縮合触媒の添加量は、加水分解性シリル基を含有するPE系樹脂100重量部に対して、0.001～3重量部、好ましくは0.005～1重量部である。シラノール縮合触媒の添加量が、0.001重量部未満であると十分に架橋が進行せず、一方、3重量部を越えると局所的に硬化が進行し外観が悪化する傾向にある。シラノール縮合触媒を添加するには、従来公知

の方法がいずれも採用されてよい。例えば、そのまま添加してもよく、樹脂とのマスターバッチ又は溶媒に希釈して添加してもよく、あるいはフィラーに担持して添加してもよい。必要によりシラノール縮合触媒を添加した組成物は、十分にドライブレンドした後、公知の熱可塑性樹脂成形機を用いて所望の形状に成形することができる。このような成形は、射出成形、押出成形、カレンダー成形、ブロー成形等の種々の方法により行うことができる。

【0025】このようにして得られたエラストマー成形品を水分と接触させることにより、加水分解性シリル基を含有するエチレン-α・オレフィン-非共役ジエン共重合体ゴムや、加水分解性シリル基を含有するPE系樹脂が相互に水架橋して、分散相及び連続相が硬化し、さらに分散相と連続相との界面が強化される。水架橋を行うには、温熱水中、適当な時間にわたり浸漬を行う。例えば60℃程度の温水中に24時間程度浸漬したり、100℃の沸騰水中で2時間程度浸漬する。又、水蒸気の充満した部屋の中に2時間程度放置する方法等、適宜の方法を選択することができる。このようにして得られたエラストマー成形品は、高温下においても優れたゴム特性を有する。

【0026】

【実施例】以下に示す実施例及び比較例において配合した各成分は以下の通りである。

<成分a(1): シラングラフト化EPDM>

エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム

出光DSM(株)製ケルタンK712 [プロピレン含量: 40重量%, ムーニ粘度ML₁₊₁(125℃): 63, ヨウ素価: 16] 100重量部に対して、ビニルトリエトキシシラン2重量部、ジクミルパーオキサイド0.15重量部をよく混和し、押出機を用いて、押出温度200～250℃で混練し、ストランドカットを行いシラングラフトマーのペレットを得た。

<成分a(2): EPDM>

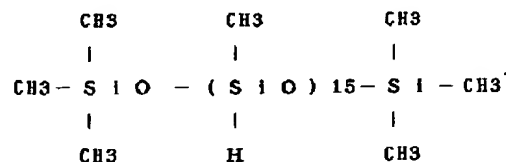
エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム

出光DSM(株)製ケルタンK712 [プロピレン含量: 40重量%, ムーニ粘度ML₁₊₁(125℃): 63, ヨウ素価: 16]

<成分b(1): 架橋剤①>日本ユニカー(株)製

【0027】

【化4】



【0028】<成分b(2): 架橋剤②>テトラメチル

ーチウムジサルファイド100部に対して硫黄26部の混合物からなる硫黄系架橋剤（特開平1-236250公報に記載）

＜成分c（1）：担持触媒＞塩化白金酸6水和物（安田薬品社製）の3重量%2-プロパノール溶液を調製し、この溶液10gをコロイダルシリカ（日本アエロジル製アエロジル200）100g中に担持させて調製した。

＜成分c（2）：ロジウム触媒＞ビス-シクロオクタジェンロジウム塩1gを低密度ポリエチレン（比重0.923）500g中に熔融混練することにより調製した。

【0029】＜成分d（1）：シラングラフト化PE①＞高密度ポリエチレン樹脂（HDPE）、日本ポリオレフィン（株）製ジェレックスHD5050〔密度=0.950g/cm³、MFR（230℃）=11.0g/10分〕100重量部に対して、ビニルトリエトキシシラン2重量部、ジクミルパーオキサイド0.15重量部をよく混和し、押出機を用いて、押出温度200～250℃で混練し、ストランドカットを行いシラングラフトマーのペレットを得た。

＜成分d（2）：シラングラフト化PE②＞直鎖状低密度ポリエチレン樹脂（L-LDPE）、住友化学（株）製スミカセンαFZ203-0〔密度=0.920g/cm³、MFR（230℃）=2.0g/10分〕100重量部に対して、ビニルトリエトキシシラン2重量部、ジクミルパーオキサイド0.15重量部をよく混和し、押出機を用いて、押出温度200～250℃で混練し、ストランドカットを行いシラングラフトマーのペレットを得た。

＜成分d（3）：PE＞低密度ポリエチレン樹脂（LDPE）、住友化学（株）製スミカセンG401〔密度=0.925g/cm³、MFR（230℃）=4.0g/10分〕

＜成分d（4）：PP＞ポリプロピレン樹脂、住友化学工業W501〔MFR（230℃）=3.1g/10分〕

【0030】＜成分e：オイル＞出光興産製ダイアナプロセスオイルPW-380〔パラフィン系プロセスオイル、動粘度：381.6cst（40℃）、30.1（100℃）、平均分子量746、環分析値：CA=0%、CN=27%、CP=73%〕

＜成分f：縮合触媒（シラノール縮合触媒）＞ジブチル錫ジラウレート

【0031】《実施例1～4》表1記載の成分のうち、成分C（担持触媒）及び成分f（縮合触媒）を除く成分を混合して十分ドライブレンドした後、ニーダにて約200℃で20分熔融混練し、ロールシート化した後室温まで冷却し、シートペレタイザーでペレット化し熱可塑性樹脂組成物を得た。このペレットに表1記載の成分C（担持触媒）を添加配合し、日本製鋼所製同方向型二軸

混練機TEX44を使用して、800/secの剪断速度で樹脂温200～220℃になるように熔融混練して水硬化性エラストマー組成物を得た。しかる後、成分f（縮合触媒）を添加し、この組成物を用いて射出成形を行った。得られた成形品を90℃の温水中にて3時間処理して架橋を促進して下記（1）～（4）に示す諸物性の評価を行った。一方、水硬化性エラストマー組成物にシラノール縮合触媒を加えて押出成形し、90℃の温水中にて3時間処理して下記（5）により成形性を評価した。

10 【0032】《比較例1～3》比較例1では、米国特許第4803244号に記載されているポリプロピレン樹脂を用いて実施例に準じて熱可塑性エラストマーを製造した。（シラングラフト化工程及び水架橋工程は行っていない。）

比較例2では、特開平1-236250公報に記載されているシラングラフト化PEを用いた場合において、実施例に準じて熱可塑性エラストマーを製造した。比較例3では、シラングラフト化EPDMの代わりに通常のEPDMを、シラングラフト化PEの代わりに通常のPE

20 を用いた場合において、実施例に準じて熱可塑性エラストマーを製造した。（シラングラフト化工程及び水架橋工程は行っていない。）

【0033】（1）硬度（JIS K6301 Aタイプ）

（2）圧縮永久歪みCS [%]（JIS K6301、25%圧縮 -40℃×100HR、70℃×100HR）

（3）低温耐衝撃性

75×75×t1の試験片を-60℃のドライアイス-メタノール溶液中に10分間浸漬後、デュボン式落球衝撃試験を5回実施した。5回の試験のうち、試験後亀裂が生じなかった回数を表中に記載した。〔試験条件 錘重量：500g先端球R：3/16 落下高さ：1m〕

（4）耐油性 [%]（JIS K6301、No3試験油（潤滑油）を使用し、70℃で2時間、50×50×t2の試験片を浸漬し、浸漬前後の重量変化（%）を求めた。）

（5）成形性（φ50mm押出機を用いてL/D=20のスクリュウ、100mm×t0.5のダイスを用いてC/R=3.0、混練温度200℃、回転数100rpmにて、150×500mmのテープを作成し、目視にて表面を観察し、直径100ミクロン以上のブツを10つ以上観察した場合は×、2～9つ観察した場合は1つ以下のブツしか観察しなかった場合は○とした。）

【0034】

【発明の効果】本発明のエラストマー組成物及びその成形品は、低温耐衝撃性にも優れながら、広い温度範囲でのゴム弾性や耐油性に優れ、なおかつ成形性にも優れていることが明らかとなった。

【0035】

【表1】

	実施例	1	2	3
組成・重量部	シランｸﾞラフト化EPDM	100	100	100
	架橋剤①	4	4	4
	担持触媒	1	3	7
	シランｸﾞラフト化PE①	43	43	0
	シランｸﾞラフト化PE②	0	0	43
	オイル	20	50	80
	縮合触媒	0.1	0.1	0.1
物性	硬度	78	75	61
	CS(%) -40℃	24	23	18
	CS(%) 70℃	20	20	19
	低温耐衝撃性	5	5	5
	耐油性(%)	9	10	10
	成形性	○	○	○

【0036】

【表2】

	比較例	1	2	3
組成・重量部	EPDM	100	100	100
	架橋剤①	4	0	4
	架橋剤②	0	4	0
	担持触媒	0	0	7
	ロジウム触媒	7	0	0
	シランｸﾞラフト化PE②	0	43	0
	PP	43	0	0
	PE	0	0	43
	オイル	80	50	50
	縮合触媒	0	0.1	0
物性	硬度	65	75	75
	CS(%) -40℃	35	36	39
	CS(%) 70℃	29	30	32
	低温耐衝撃性	0	0	0
	耐油性(%)	16	14	13
	成形性	○	×	×

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C O 8 L 23/26

C O 8 L 23/26

// C O 8 F 255/06

C O 8 F 255/06

(C O 8 L 51/06

83:05)

(C O 8 F 255/06

230:08)

(72) 発明者 杉崎 敦

東京都品川区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友

ベークライト株式会社内